

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-193852  
 (43) Date of publication of application : 13.07.1992

(51) Int.CI. C07C233/16  
 // G03G 5/06

(21) Application number : 02-321729

(71) Applicant : RICOH CO LTD

(22) Date of filing : 26.11.1990

(72) Inventor : SHIMADA TOMOYUKI  
 SASAKI MASAOMI  
 ARIGA TAMOTSU  
 ADACHI HIROSHI

## (54) N-ARYL-1-AMINOPYRENE DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

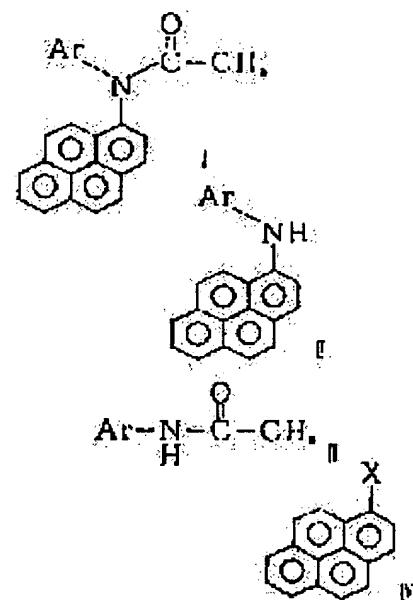
### (57) Abstract:

**NEW MATERIAL:** The N-acetyl-N-aryl-1-aminopyrene derivative of formula I (Ar is substituted or unsubstituted aryl) and the compound of formula II.

**EXAMPLE:** N-acetyl-N-(4-methylphenyl)-1-aminopyrene.

**USE:** A raw material for 1-N,N-diarylaminopyrene derivative. The compound is extremely useful as a photo-conductive raw material for a photo-sensitive element for electrophotography.

**PREPARATION:** The compound of formula I can be produced by reacting an N-acetylaminoaryl derivative of formula III and a 1-halogenopyrene of formula IV (X is Br or I) with copper powder or copper oxide in the presence or absence of solvent in nitrogen atmosphere at 150–250°C while adding a sufficient amount of an alkali metal salt to neutralize hydrogen halide produced by the condensation reaction. The compound of formula II is produced by the hydrolysis of the compound of formula I.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-193852

⑬ Int. Cl. 5

C 07 C 233/16  
// G 03 G 5/06

識別記号

3 1 4 Z

府内整理番号

7106-4H  
8305-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 N-アリール-1-アミノビレン誘導体類及びそれらの製造方法

⑯ 特願 平2-321729

⑰ 出願 平2(1990)11月26日

⑮ 発明者	島田 知幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮ 発明者	佐々木 正臣	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮ 発明者	有賀 保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮ 発明者	安達 浩	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 出願人	株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑰ 代理人	弁理士 池浦 敏明	外1名	

## 明細書

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体。

(3) 下記一般式(III)



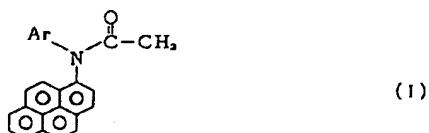
(Arは前記と同じ)

で示されるN-アセチルアミノアリール誘導体と下記一般式(IV)



(Xは臭素もしくはヨウ素を表わす。)

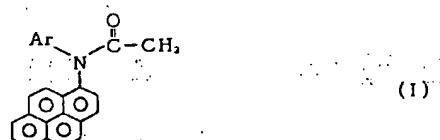
で示される1-ハログノビレンとを反応させることを特徴とする下記一般式(I)



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体の製造法。

(4) 下記一般式(I)



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体を加水分解することを特徴とする。

下記一般式(II)



(Arは前記と同じ)

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体。

(5) 下記一般式(III)



(Arは置換もしくは無置換のアリール基を表わ

す。)

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体と

下記一般式(V)。

(式中、 $\text{Ar}^1$ はArと同じ、Xは臭素もしくはヨウ素を表わす。)

で示されるハロゲン化アリール誘導体とを反応させることを特徴とする下記一般式(VI)

(式中、 $\text{Ar}, \text{Ar}'$ は前記と同じ、但し夫々同一でも異なっていてもよい。)

で示される1-N,N-ジアリールアミノビレン誘導体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真用の有機光導電性材料として有用な、1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導

体を製造するための中間原料として有用なN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体及び、N-アリール-1-アミノビレン誘導体、並びにそれら中間原料化合物及び1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体の新規な製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性素材としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、トリフェニルアミン化合物(米国特許第3,180,730号)、ベンジジン化合物(米国特許第3,265,496、特公昭39-11546号公報、特開昭53-27033号公報)等のような数多くの提案がなされている。

ここにいう「電子写真方式」とは、一般に光導電性の感光体を、先ず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、次いで画像状露光を行なって露光部の電荷を選択的に放電させることにより静電潜像を得、更にこの潜像部をトナーなどを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真

方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1)暗所において適当な電位に帯電されること、2)暗所における電荷の放電が少ないとこと、3)光照射により速やかに電荷を放電すること、などが挙げられる。

しかしながら、従来の光導電性有機材料は、これらの要求を必ずしも満足していないのが実状である。

一方、本発明者らは、特願平2-2137号、特願平2-139号において、1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体が上記諸条件を満たす極めて有用な有機光導電性材料であることを見い出した。このものは、1-アミノビレンとハロゲン化アリール誘導体とを反応させることにより容易に製造することができるが、原料である1-アミノビレンは、変異原性試験(Ames テスト)において、陽性であることが知られており[B.N.Ames et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 72, 5138(1975)]、上記製造方法は安全性という点で重大な問題をかかえている。

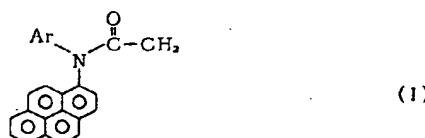
## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、前記1-アミノビレンを用いることなく、有機光導電性材料として有用な1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体を製造するための中間原料化合物であるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体及びN-アリール-1-アミノビレン誘導体、並びにそれら中間原料化合物及び1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体の新規な製造方法を提供することにある。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、

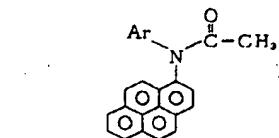
## (1) 下記一般式(I)



(Arは置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体

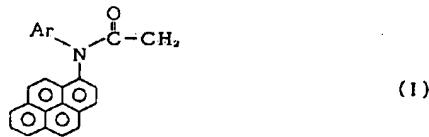
- 7 -



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体の製造法

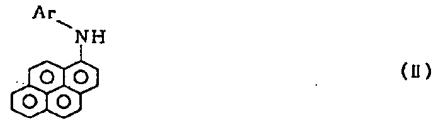
## (4) 下記一般式(I)



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体を加水分解することを特徴とする

## 下記一般式(II)



(Arは前記と同じ)

## (2) 下記一般式(II)



(Arは前記と同じ)

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体

## (3) 下記一般式(III)



(Arは前記と同じ)

で示されるN-アセチルアミノアリール誘導体と下記一般式(IV)



(Xは臭素もしくはヨウ素を表わす。)

で示される1-ハログノビレンとを反応させることを特徴とする下記一般式(I)

- 8 -

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体。

## (5) 下記一般式(II)



(Arは置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体と下記一般式(V)



(式中、Ar<sup>1</sup>はArと同じ、Xは臭素もしくはヨウ素を表わす。)

で示されるハログン化アリール誘導体とを反応させることを特徴とする下記一般式(VI)



(式中、Ar, Ar'は前記と同じ、但し夫々同一でも異なっていてもよい。)

で示される1-N,N-ジアリールアミノビレン誘導体の製造法が提供される。

前記一般式(I)、(II)、(III)、(V)及び(VI)におけるAr、Ar<sup>1</sup>の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等の非縮合炭素環式の芳香族基、及び縮合多環式炭化水素基が挙げられる。ここで縮合多環式炭化水素基としては、ナフチル基、フルオレニル基、アセナフテニル基、アントリル基、ビレニル基、フェナントリル基、クリセニル基、フルオランテニル基などが挙げられる。また、これらは置換基を有していてもよく、これらの置換基として以下のものが挙げられる。アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が、またアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。更に、アルキル基及びアルコキシ基における置換基としては、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、またフェニル基における置換基として

は、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、低級アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など)及びハロゲン原子(例えば臭素、塩素、フッ素など)が挙げられる。

本発明に係る前記一般式(I)で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体は新規物質であり、このものは、前記一般式(III)で示されるN-アセチル-アミノアリール誘導体と前記(IV)で示される1-ハロゲンビレンを反応させることにより、又、本発明に係る前記一般式(VI)で示される1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体は、前記一般式(II)で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体と前記一般式(V)で示されるハロゲン化アリール誘導体とを反応させることにより、夫々製造することができ、これらの反応は、銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅などと、縮合反応中に生ずるハロゲン化水素を中和するのに充分な量のアルカリ塩を加え、溶媒の存在下又は無溶媒下、窒素雰囲気下、150~250℃程度の温度において行

なうことができる。

この場合、アルカリ塩としては、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを挙げることができる。また、反応溶媒としては、ニトロベンゼン、ジクロルベンゼン、キノリン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンなどを挙げることができる。

又、前記一般式(II)で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体は前記一般式(I)で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体を適当な溶媒中で酸もしくはアルカリにて加水分解することにより製造することができる。この場合酸としては、塩酸、硫酸などがアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げができる。はた反応溶媒としてエタノール、プロパノール、ブタノール及びアシルアルコールなどのアルコール類もしくはジオキサンテトラヒドロフランなどを挙げることができ、これらに水を加え混合溶媒として用いてもよい。

本発明の新規な中間原料物質は、1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体の原料物質として有用なものである。またこの1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体は、電子写真用感光体に於ける光導電性素材として極めて有用であり、染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感される。更にこのものは、有機顔料あるいは無機顔料を電荷発生物質とする、所謂機能分離型感光体に於ける電荷輸送物質としてとりわけ有用である。

上記増感剤としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット等のトリアリールメタン染料、ローズベンガル、エリスロシン、ローダミン等のキサンチン染料、メチレンブルー等のチアジン染料、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレン、2,4-ジニトロ-9-フルオレン等が挙げられる。

また、有機顔料としてはシーアイピグメントブルー25(CI No 21180)、シーアイピグメントレッド41(CI No 21200)、シーアイピグメントレッド3(CI

No 45210)等のアゾ系顔料、シーアイピグメントブルー16(CI No 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(CI No 73410)、シーアイバットダイ(CI No 73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB、インダンスレンスカーレットR等のペリレン系顔料が挙げられる。また、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、 $\alpha$ -シリコン等の無機顔料も使用できる。

## 〔発明の効果〕

本発明に係る前記一般式(II)で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体と、前記一般式(V)で示されるハロゲン化アリール誘導体とを反応させる前記一般式(VI)で示される1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体の製造方法は、安全性の点で極めて有効である。該1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体は光導電性素材として有効に機能し、また染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感されることから、電子写真用感光体の感光層の電荷輸送物質等として好適に使用され、特に電荷発生層と電荷輸送層を二

層に区分した、所謂機能分離型感光層における電荷輸送物質として有用なものである。又、本発明に係る前記一般式(I)で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体、及び一般式(II)で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体は、光導電性材料として有用な1-N,N-ジアリール-アミノビレン誘導体の新規な中間原料物質として極めて有用なものである。

## 〔実施例〕

以下本発明を実施例により詳細に説明する。

## 実施例1

N-アセチル-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノビレンの製造

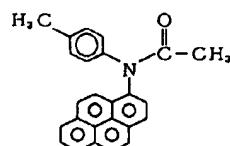
1-ヨードビレン3.28g(10.0mmol)、p-アセトトルイジン1.49g(10.0mmol)、炭酸カリウム2.76g(20.0mmol)銅粉0.64g及びニトロベンゼン20mLを207℃でエスチル管にて共沸脱水しながら2.5時間攪拌した。室温まで放冷した後、セライトを用いて濾過し、濾液を減圧濃縮して得られた残渣をクロロホルムにて抽出し、これを水洗3回おこない、

- 15 -

- 16 -

次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、更に減圧濃縮して薄褐色結晶を得た。これをn-ヘキサンにて3回結晶洗浄をして、薄褐色粉末の下式で表わされるN-アセチル-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノビレン3.21g(収率91.8%)を得た。融点は134.5~135.5℃であった。元素分析値はC<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>0</sub>として下記の通りであった。

	C%	H%	N%
実施値	85.76	5.32	3.86
計算値	85.93	5.48	4.01



この化合物の赤外吸収スペクトル図(KBr錠剤法)を第1図に示す。

## 実施例2

実施例1と同様な条件で、得られたN-アセチル-N-フェニル-1-アミノビレンの化学構造式、融点及び元素分析値を表-1に示す。またこの化合物の

赤外吸収スペクトル図(KBr錠剤法)を第2図に示す

表-1

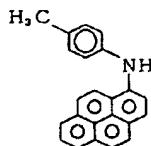
実施 例 No	化学構造式	融点 (℃)	元素分析値 実測値(計算値)		
			C %	H %	N %
2		147.0- 148.0	85.88 (85.94)	4.95 (5.11)	4.17 (4.18)

## 実施例3 N-(4-メチルフェニル)-1-アミノビレンの製造

N-アセチル-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノビレン18.00g、1,4-ジオキサン40mLの溶液に濃塩酸40mLを加え83~87℃の温度で60時間加熱攪拌をおこなった。室温まで放冷した後、内容物を氷水にあけ、酢酸エチルにて抽出し、有機層を水洗1回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて1回洗浄、次いで水洗1回をおこない、硫酸マグネシウムで乾燥し、更に減圧濃縮して、褐色固体を得た。これ

をシリカゲルカラム処理[溶離液;トルエン]し、エタノール/トルエン混合溶媒から再結晶して、黄色葉状品の下式で示されるN-(4-メチルフェニル)-1-アミノピレン12.8g(収率81.0%)を得た。融点は166.5~167.0°Cであった。元素分析値はC<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Nとして下記の通りであった。

	C%	H%	N%
実測値	90.15	5.41	4.50
計算値	89.86	5.58	4.56



## 実施例4

実施例3と同様な条件で得られたN-フェニル-1-アミノピレンの化学構造式、融点及び元素分析値を表-2に示す。またこの化合物の赤外吸収スペクトル図(KBr錠剤法)を第3図に示す。

表-2

実施例 No.	化学構造式	融点 (°C)	元素分析値 実測値(計算値)		
			C%	H%	N%
4		149.0-149.5	90.27 (90.07)	4.91 (5.15)	4.63 (4.78)

## 実施例5 N-(4-メトキシフェニル)-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノピレンの製造

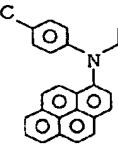
N-(4-メチルフェニル)-1-アミノピレン2.15g(7.00mmol)、4-ヨードアニリール1.97g(8.40mmol)、炭化カリウム1.83g(14.00mmol)、銅粉0.44g及びニトロベンゼン20mLを窒素気流下、エスチル管で共沸脱水しながら、206°Cで6.5時間攪拌した。室温まで放冷した後、セライトを用いて滤過し、滤液を減圧濃縮して、得られた残渣にクロロホルムを加え、クロロホルム層を水洗し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、更に減圧濃縮して暗褐色油状物を得た。これをシリカゲルカラム処理[溶離

- 19 -

- 20 -

液;トルエン/n-ヘキサン(1:1)混合溶媒]し、C-ヘキサン混合溶媒から再結晶して黄色針状結晶の下式で示されるN-(4-メトキシフェニル)-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノピレン1.19g(収率41.2%)を得た。融点は155.5~159.5°Cであった。元素分析値はC<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>0</sub>として下記の通りであった。

	C%	H%	N%	O%
実測値	87.21	5.32	3.35	3.81
計算値	87.14	5.61	3.39	3.86



この化合物の赤外吸収スペクトル図(KBr錠剤法)を第4図に示す。

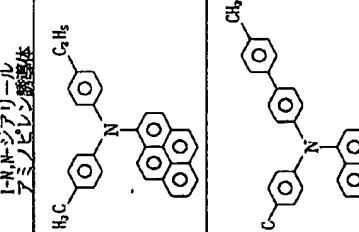
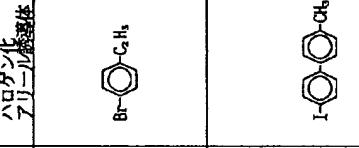
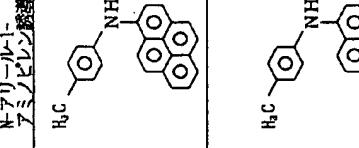
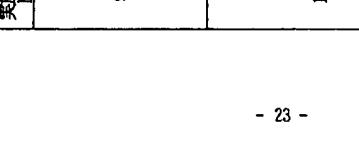
## 実施例6~10

実施例1と同様な条件で、1-N,N-ジアリールアミノピレン誘導体を得た。用いたN-アリール-1-アミノピレン誘導体及びハロゲン化アリール誘導体並びに得られた1-N,N-ジアリールアミノピレン誘導体の化学構造式、融点を表-3に示す。

実施例 No.	N-アリール-1-アミノピレン誘導体 ハロゲン化アリール誘導体	融点 (°C)	元素分析値 実測値(計算値)		
			C%	H%	N%
6		158.0-159.5			
7		175.0-176.0			
8		120.0-131.0			

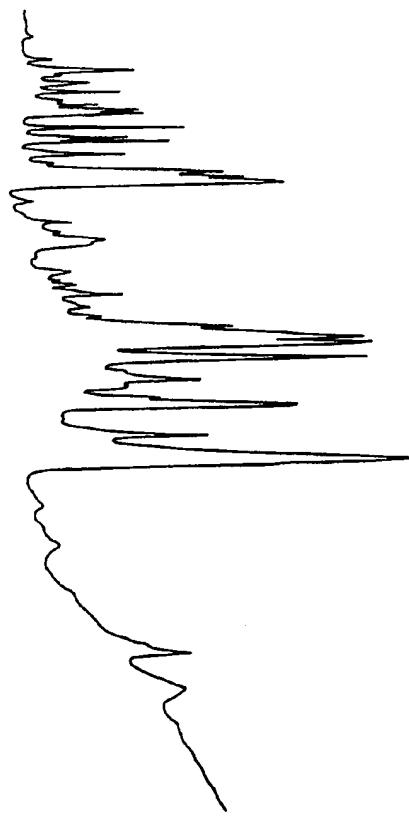
4. 図面の簡単な説明  
4. 図面の布草な説明微細  
訂正

第1~4図は、夫々実施例1、2、4及び5で得られたN-アセチル-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノビレン、N-アセチル-N-フェニル-1-アミノビレン、N-フェニル-1-アミノビレン及びN-(4-メトキシフェニル)-N-(4-メチルフェニル)-1-アミノビレンの赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)である。

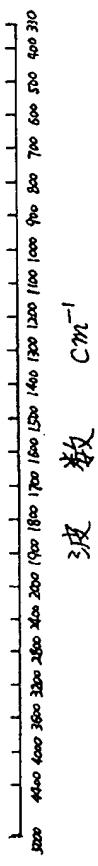
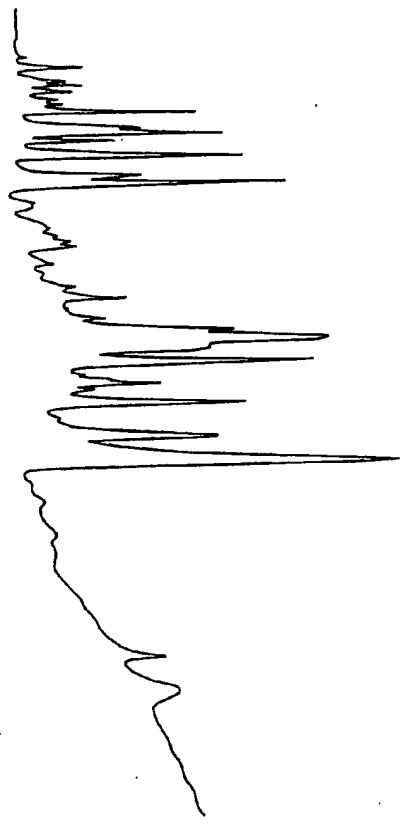
実施例 No.	IRスペクトル 波数 (cm <sup>-1</sup> )	
	アミノビレン類似体	アミノビレン類似体
1	156.0 158.5	178.0 180.0
2		
3		
4	9	10

特許出願人 株式会社 リコ一  
代理人 弁理士 池浦敏明  
(ほか1名)

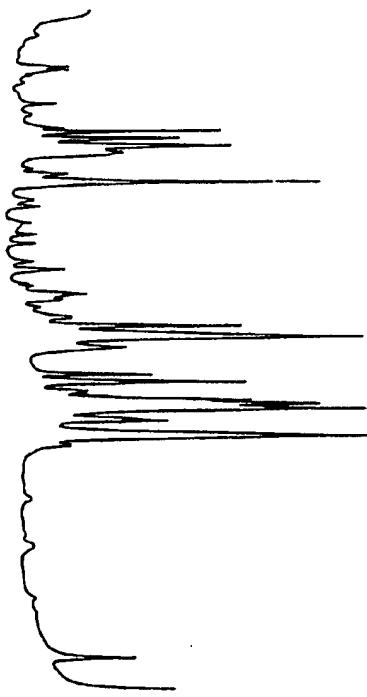
第 1 図



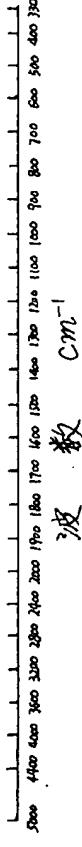
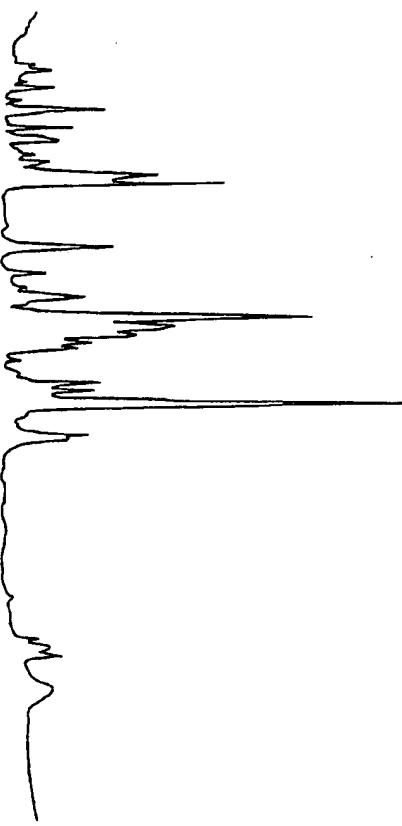
第 2 図



第 3 図



第 4 図



## 手続補正書

平成3年2月22日

特許庁長官 植松敏殿



## 1. 事件の表示

平成2年特許願第321729号

## 2. 発明の名称

N-アリール-1-アミノビレン誘導体類及びそれらの製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

名称 (674) 株式会社 リコー

代表者 浜田 広

## 4. 代理人 〒151

住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル113号

氏名 (7450) 井理士 池浦 敏明

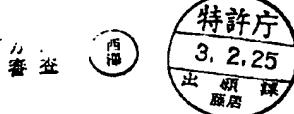
電話 (3370) 2533番



## 5. 補正命令の日付 自発

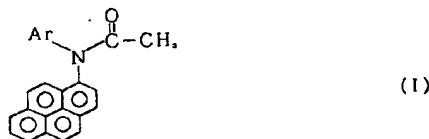
## 6. 補正により増加する請求項の数 0

## 7. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄及び図面



## 「特許請求の範囲

## (1) 下記一般式(I)



(Arは置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体。

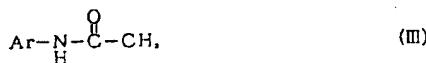
## (2) 下記一般式(II)



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体。

## (3) 下記一般式(III)



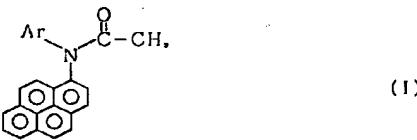
(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチルアミノアリール誘導体と下記一般式(IV)



(Xは臭素もしくはヨウ素を表わす。)

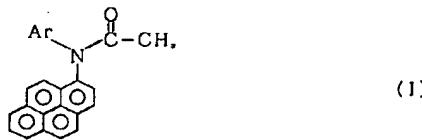
で示される1-ハロゲノビレンとを反応させることを特徴とする下記一般式(I)



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレン誘導体の製造法。

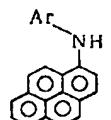
## (4) 下記一般式(II)



(Arは前記と同じ。)

で示されるN-アセチル-N-アリール-1-アミノビレ  
ン誘導体を加水分解することを特徴とする

下記一般式(II)

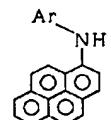


(II)

(Arは前記と同じ)

で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体の  
製造法。

(5) 下記一般式(II)

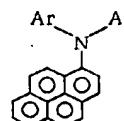


(II)

(Arは置換もしくは無置換のアリール基を表わ  
す。)で示されるN-アリール-1-アミノビレン誘導体と  
下記一般式(V)

Ar' - X

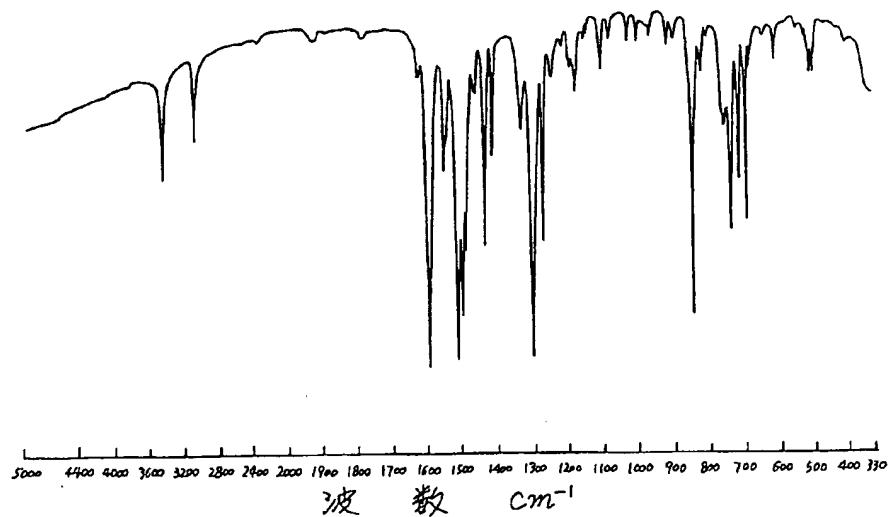
(V)

(式中、Ar'はArと同じ、Xは臭素もしくはヨウ  
素を表わす。)で示されるハロゲン化アリール誘導体とを反応  
させることを特徴とする下記一般式(VI)

(VI)

(式中、Ar, Ar'は前記と同じ、但し夫々同一で  
も異なっていてもよい。)で示される1-N,N-ジアリールアミノビレン誘導  
体の製造法。」

## 第3図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**